

学校编码: 10384

分类号: _____ 密级: _____

学号: 20520101151556

UDC _____

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

超薄铑纳米片的合成及纳米晶表面结构形成机制探讨

Syntheses of Ultrathin Rhodium Nanosheets and Formation
Mechanism Study of Specific Surface Structures of Nanocrystals

侯 长 萍

指导教师姓名: 匡勤 副教授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2013 年 8 月

论文答辩时间: 2013 年 8 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 8 月



**Syntheses of Ultrathin Rhodium Nanosheets and Formation
Mechanism Study of Specific Surface Structures of
Nanocrystals**

A Thesis Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Master of Science

By

Changping Hou

Supervised by

Associated Prof. Qin Kuang

Department of Chemistry

Xiamen University

August, 2013

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
-----------	---

英文摘要.....	III
-----------	-----

第一章 绪论	1
--------------	---

1.1 贵金属纳米材料概述	1
---------------------	---

1.1.1 贵金属纳米材料简介	1
-----------------------	---

1.1.2 贵金属纳米材料的分类	2
------------------------	---

1.1.3 贵金属纳米材料的基本性质和应用	2
-----------------------------	---

1.2 贵金属纳米晶的结构特点.....	3
----------------------	---

1.3 贵金属纳米晶可控合成的意义.....	4
------------------------	---

1.3.1 尺寸影响.....	4
-----------------	---

1.3.2 形貌影响.....	6
-----------------	---

1.3.3 组成影响.....	7
-----------------	---

1.4 贵金属纳米晶的生长理论.....	9
----------------------	---

1.4.1 热力学控制.....	10
------------------	----

1.4.2 动力学控制.....	15
------------------	----

1.5 纳米晶表面形成机制	16
---------------------	----

1.6 本论文选题依据及研究内容.....	17
-----------------------	----

参考文献	19
------------	----

第二章 甲醛辅助合成超薄铈纳米片及其在 CO 氧化中的应用.....	25
------------------------------------	----

2.1 前言	25
--------------	----

2.2 实验部分	26
----------------	----

2.2.1 实验试剂.....	26
-----------------	----

2.2.2 实验步骤.....	26
-----------------	----

2.2.2.1 超薄铈纳米片的制备	26
-------------------------	----

2.2.2.2 铈超薄片的分散	27
-----------------------	----

2.2.2.3 超薄铑纳米片生长机理研究	27
2.2.2.4 Rh/CeO ₂ 负载型催化剂的制备	27
2.2.3 仪器表征	28
2.2.4 一氧化碳催化氧化性能测试	28
2.3 实验结果与讨论	28
2.3.1 铑超薄纳米片的尺寸调控及其结构表征	28
2.3.2 超薄铑纳米片的机理研究	32
2.3.3 超薄铑纳米片一氧化碳氧化催化性能表征	38
2.4 本章小结	40
参考文献	41
第三章 纳米晶表面结构形成机制探讨	44
3.1 前言	44
3.2 纳米晶表面结构形成机制探讨	46
3.2.1 纳米晶晶面的生成函数	47
3.2.1.1 理论概述	47
3.2.1.2 晶面生成函数的计算	49
3.2.1.3 推论	81
3.2.2 纳米晶晶面的比表面能的估算	83
3.2.2.1 理论概述	83
3.2.2.2 晶面比表面能的估算	84
3.2.2.3 推论	92
3.3 本章小结	92
参考文献	93
研究总结与展望	95
附录：攻读硕士学位期间发表论文情况	96
致 谢	97

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter I Introduction	1
1.1 Brief Introduction of Metal Nanocrystals	1
1.1.1 Introduction of Noble Metal Nanomaterials	1
1.1.2 Classification of Noble Metal Nanomaterials.....	2
1.1.3 Basic Properties and Applications of Noble Metal Nanomaterials.....	2
1.2 Structural Characteristic of Noble Metal Nanocrystals	3
1.3 Significance of Controllable Synthesis of Noble Metal Nanocrystals	4
1.3.1 Effects of Size on the Properties of Noble Metal Nanocrystals.....	4
1.3.2 Effects of Shape on the Properties of Noble Metal Nanocrystals.....	6
1.3.3 Effects of Composition and Structure on the Properties of Noble Metal Nanocrystals.....	7
1.4 Growth Theories of Metal Nanocrystals	9
1.4.1 Thermodynamic Control.....	10
1.4.2 Dynamic Control.....	15
1.5 Formation Mechanism of Nanocrystal Surfaces	16
1.6 Objectives and Contents of this Thesis.....	17
References	19
Chapter II Formaldehyde-assisted Synthesis of Ultrathin Rh Nanosheets for Applications in CO Oxidation.....	25
2.1 Introduction	25
2.2 Experimental Section	26
2.2.1 Chemical Reagents.....	26
2.2.2 Experimental Procedures	26

2.2.2.1 Syntheses of Ultrathin Rh Nanosheets	26
2.2.2.2 Dispersion of Ultrathin Rh Nanosheets	27
2.2.2.3 Growth Mechanism of Ultrathin Rh Nanosheets	27
2.2.2.4 Preparation of Loaded Rh/CeO ₂ Catalyst.....	27
2.2.3 Instruments.....	28
2.2.4 Catalytic Performance of Ultrathin Rh Nanosheets	28
2.3 Results and discussion	28
2.3.1 Size Control and Characterizations of Ultrathin Rh Nanosheets.....	28
2.3.2 Growth Mechanism of Ultrathin Rh Nanosheets.....	32
2.3.3 Applications in CO Oxidation of Ultrathin Rh Nanosheets	38
2.4 Conclusions	40
References	41
 Chapter III Formation Mechanism Study of Specific Surface	
Structures of Nanocrystals.....	44
3.1 Introduction	44
3.2 Formation Mechanism Study of Specific Surface Structures of Nanocrystals	
.....	46
3.2.1 Work of Formation of a Two-Dimensional Nucleus.....	47
3.2.1.1 Summarization of the Theory	47
3.2.1.2 Calculation of the Work of Formation of Facets	49
3.2.1.3 Inference	81
3.2.2 Specific Surface Energies of Nanocrystal Facets	83
3.2.2.1 Summarization of the Theory	83
3.2.2.2 Estimation of Specific Surface Energy of Facets	84
3.2.2.3 Inference	92
3.3 Conclusions	92
References	93
 Conclusion and outlook	95
 Appendix: List of Publications during M. Sc. Study	96

Acknowledgements	97
-------------------------------	-----------

厦门大学博士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

贵金属纳米材料因其独特的物理、化学性质而被广泛应用于催化、生物医学等领域。近年来研究发现，贵金属纳米材料的性质与贵金属纳米晶的尺寸、形貌和表面结构密切相关。研究者们通过调控这些因素，来提高贵金属纳米晶的性能。其中贵金属的形貌控制被认为是非常有效的调控贵金属纳米晶性质的方法，从而使贵金属形貌可控合成成为了最新的研究热点，近年来，Au、Ag、Pt、Pd 纳米结构的制备和形貌控制取得了很好的发展，各种形貌（例如，棒状、片状、立方体、四面体、八面体等等）和尺寸的纳米晶被成功制备得到。随着越来越多形貌的贵金属纳米材料被合成出来，研究热点从简单的形貌控制，转向深入研究贵金属纳米材料生长机理。

金属铑作为一种重要的催化剂，在众多有机反应以及 CO 催化氧化中有极其特别的催化性质。因为金属铑在催化中不可或缺，并且稀少，所以人们针对铑纳米颗粒的尺寸、形貌的精确控制做了大量的研究工作，但是现有的常规合成方法中，都会引入大分子表面活性剂，由于表面活性剂的吸附，使得用此类方法制备得到的纳米晶存在“不干净”表面而影响后期的催化活性等。小分子具有极高的特异性以及容易从纳米晶表面除去的特点。因此，用小分子作为吸附剂来控制合成就可能避免上述的缺点，优势则极为明显。本论文发展了一例通过小分子控制合成超薄铑纳米片的方法，整个合成体系中彻底避免使用大分子表面活性剂，从而得到表面清洁的超薄铑纳米片。此方法通过简单的甲醛辅助溶剂热方法合成得到了厚度仅约有 1.0 nm 的超薄铑纳米片，并在研究中发现，甲醛在超薄铑纳米片的形成过程中同时起着还原以及控制形貌的作用，这种作用是通过甲醛在溶剂热条件下分解为 H_2 和 CO 来实现的。合成体系中避免了引入大分子表面活性剂，制备得到的超薄铑纳米片表面清洁。因此，在之后的 CO 氧化催化性能测试中，将制得的超薄铑纳米片负载于 CeO_2 而得到的 1% Rh / CeO_2 催化剂表现出了很好的催化性能，具有较低的完全转化温度和起始转化温度。

我们通过研究晶体生长单位在生长介质中的过饱和度与不同晶面晶面能的关系，对纳米晶体表面的生成机制进行了探讨。为了说明该生成机制，我们通过

两种方式来讨论晶面的生成和过饱和度的关系：1) 晶面的生成功能与生长单元的

过饱和度有函数关系： $W_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{\frac{1}{mN}(\mu - \mu_0) - A_{hkl}}$ ，本论文通过计算各晶面的

生成功与过饱和度的关系，探讨了不同过饱和度 $\Delta\mu$ 区间内，各晶面生成功的大小关系，从晶面的生成功的角度去解释了不同表面能的晶体的生长机理。2) 晶面的比表面能与过饱和度关系，本论文的主要工作是通过计算单位面积内断键的数目对 *fcc* 金属结构的各晶面的比表面能进行了估算，得到表面能顺序为

$\sigma_{111} < \sigma_{100} < \sigma_{221} < \sigma_{211} < \sigma_{331} < \sigma_{110} < \sigma_{411} < \sigma_{311} < \sigma_{210}$ 。我们得到结论，高过饱和度有利于晶体的高表面能晶面的裸露。

关键词：贵金属纳米晶；形貌可控合成；超薄铑纳米片；表面能；过饱和度；表面结构形成机制。

Abstract

Noble metal nanocrystals have been widely explored due to their unique properties and applications related to catalysis and biomedical. Recent researches show that the properties of metal nanocrystals are strongly dependent on the size, shape and surface structures of the noble metal nanocrystals. By tuning any one of these parameters, the properties of the metal nanocrystals can be greatly improved. As the most effective method to fine tune the properties of metal nanocrystals, the shape-controlled synthesis of metal nanocrystals has attract great attentions. Thanks to great efforts made by a large number of research groups, significant progress has been achieved recently in the shape control of Au, Ag, Pt and Pd nanocrystals. With the development of synthetic technique and methods, more and more research interests have been paid to the growth mechanism of specific shaped nanocrystals. The in-depth understanding what's the key to the shape-controlled synthesis of metal nanocrystals is of significance.

Rhodium (Rh) nanoparticles are known to exhibit extraordinary catalytic properties in diverse organic transformations as well as CO oxidation. Considering the indispensability in catalysis and the preciousness of Rh element, great effort has been devoted to the precise control of size and morphology of Rh nanoparticles. However, in the present synthetic strategies large molecule surfactants are involved in the synthetic systems, which are able to adjust the growth behavior of crystals by adsorbing to the specific facets. However, surfactants can lead to some adverse effects in applications of noble nanoparticles due to their 'unclean' surface. Recently, it has been demonstrated that small adsorbates (e.g., I⁻, CO) potentially act as good shape controllers for noble metal nanoparticles thanks to their particular advantages, such as high specificity and convenient removal from the surface of nanocrystals. In this thesis, we reported a facile synthetic method to prepare ultrathin rhodium nanosheets with a thickness of approximately 1.0 nm through a simple formaldehyde-assisted

solvothermal route. Our research revealed that the formaldehyde, which can decompose into H_2 and CO under solvothermal conditions, played dual roles as both the reducing and shape-controlling actions in the formation of ultrathin Rh nanosheets. The surfaces of the ultrathin rhodium nanosheets are clean as CO is easily removed. To prevent the aggregation, ultrathin Rh nanosheets were loaded on homemade CeO_2 support. Compared to Rh nanoparticles, the Rh nanosheets/ CeO_2 presented lower temperatures for 100% conversion and starting conversion in catalytic oxidation of CO.

In addition, we proposed that the exposed surface of crystals can be controlled via simply adjusting supersaturation of the crystal growth units in the growth medium during the crystal growth process. Consequently, in this thesis we discuss the formation mechanism of nanocrystal surface structures in two ways: 1) The work of formation of a two-dimensional nucleus W_{hkl} , which can be calculated by $W_{hkl} =$

$$\frac{B_{hkl}}{\frac{1}{mN}(\mu - \mu_0) - A_{hkl}}.$$

In this thesis we discussed the order of the W_{hkl} , in different

supersaturation cases. discussed the formation mechanism of nanocrystal surfaces, in the view of the work of formation. 2) The relation of specific surface energies of the nanocrystal facets and the supersaturation. In this thesis we calculated the number of broken bonds in the unit area, to estimate the specific surface energies of *fcc* metal structure crystals. We achieved the order of the specific as: $\sigma_{111} < \sigma_{100} < \sigma_{221} < \sigma_{211} < \sigma_{331} < \sigma_{110} < \sigma_{411} < \sigma_{311} < \sigma_{210}$. In conclusion, higher supersaturation will result in the formation of crystallites with higher surface-energy faces.

Key Words: noble metal nanocrystals; shape-controlled synthesis; ultrathin rhodium nanosheets; the surface energy; supersaturation; formation mechanism of surface structures.

第一章 绪论

1.1 贵金属纳米材料概述

1.1.1 贵金属纳米材料简介

纳米材料指在三维空间中至少有一微小于 100 纳米或由它们作为基本结构单元所构成的材料,属于胶体粒子的范畴,相当于 10-100 个原子紧密排列在一起的尺度^[1]。所以可以看出纳米材料属于块状材料与原子之间的一种过渡材料,而由于这个尺度接近电子的相干长度,所以给纳米材料带来了许多性质上的变化,使纳米材料成为了研究热点^[2-6]。

当材料尺寸减小到纳米级时,使其具有了以下的效应:1) 小尺寸效应,当粒子尺寸减小到与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度时,晶体周期性的边界条件将被破坏,非晶态的纳米粒子的表面原子密度减少,导致光吸收、内压、磁性、热学性质、化学活性、催化活性与块状材料有了很大的差异;2) 表面效应,随着材料尺寸的减小,比表面积会显著的增加,使得纳米材料的表面原子数相对体相原子有了明显的增多,而这些表面原子由于周围相邻原子的缺失,存在许多悬空键,具有不饱和性,易与其他原子结合。而使得这些表面原子具有很高的活性且极不稳定,从而使纳米材料表现出与块状材料极为不同的性质;3) 量子尺寸效应,当粒子尺寸下降到一定的数值时,费米能级附近的电子能级由准连续变成为离散能级或者能带间隙变宽的现象,从而使光、磁、热、超导性出现了明显的不同;4) 宏观量子隧道效应,是微观粒子可以穿越比粒子总能量更高的势垒的现象,从而使纳米材料的许多行之出现了“反常现象”。

贵金属主要是指金、银、铂族的金 Au、银 Ag、铂 Pt、钌 Os、铑 Rh、铱 Ir、钯 Pd 八种金属元素,这些金属有美丽的色泽,是有色金属的重要组成部分。这些金属对化学药品的抵抗力很大,一般条件下都不易发生化学反应。正因为其美丽的色泽,以及非常稳定的化学性质及良好的机械性能,成为了最佳的保值物品。随着纳米技术的迅速崛起,使得人们对贵金属的特性有了更新的认识。使得这些金属不只是在饰品制作中受到关注,由贵金属制成的纳米材料被广泛的应用于光学、电子学、生物医学、催化、信息存储、自组装等领域。

因此,为了更好地利用纳米材料,如何有效地合成所需要的形貌、尺寸和组成的贵金属纳米材料成为了现在纳米科学研究的中心内容。

1.1.2 贵金属纳米材料的分类

贵金属纳米材料包括贵金属单质和化合物纳米粉体材料、贵金属新型大分子纳米材料和贵金属膜材料等几大类型。其中,贵金属单质和化合物纳米粉体材料又可分为负载型和非负载型两类,工业用途广泛。

传统的非负载型贵金属纳米粉体中,研究的重点问题是纳米颗粒的分散性和粒径分布,而对于纳米颗粒的形状研究并不多,多以球形或不规则形状为主。最近,非球形的贵金属纳米粉体材料成为了热点研究的问题,大量文献报道已经成功合成了棒状、片状、凸凹多面体,例如三八面体、四六面体^[7-11]并且这些纳米材料在工业生产中也取得了一些应用,例如纳米级片状银粉对改善电子浆料的电性能及降低浆料的烧结温度都非常重要,同时,贵金属片状粉末代替球状粉末可在不影响甚至提高后续产品的前提下节省大量的贵金属^[12]。目前,以产业化的应用型非负载型贵金属纳米粉体主要有纳米银粉、纳米金粉、纳米铂粉等。

负载型贵金属纳米粉体材料是将贵金属及其化合物的纳米粒子负载到一定的多孔载体上,从而得到的复合物,也有人将其归入贵金属复合材料。这种材料的显著优点:分散性和均匀性都非常好,因为有载体的支撑,有效地防止了贵金属纳米粒子之间的团聚;并且生产过程中相比非负载型纳米材料更易控制相应的技术指标。目前用作催化剂的负载型贵金属纳米材料已经广泛的应用于工业化生产,并且在制药,有机合成,石油化工等领域得到了一定的应用^[12]。

此外,除贵金属纳米分体之外,贵金属新型原子簇、贵金属膜材料和贵金属纳米复合材料都有一定的应用。

1.1.3 贵金属纳米材料的基本性质和应用

贵金属纳米材料特有的化学稳定性,及其在制成催化剂后具有的独特的催化稳定性、活性、再生性。因此,贵金属固体催化剂在多相催化领域中占有重要的地位,被广泛应用于石油化工、精细化工、环保催化、生命及生物化学等领域。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库